

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60145815 A**(43) Date of publication of application: **01.08.85**

(51) Int. Cl.

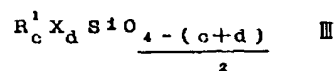
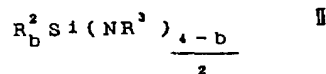
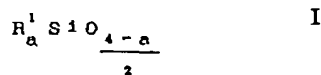
B29C 33/64
C08L 83/08
(21) Application number: **59002374**(22) Date of filing: **10.01.84**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**
 (72) Inventor: **KOSAKAI SHOHEI**
OKADA FUMIO
OBA TOSHIO
(54) **RELEASING AGENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition capable of forming a non-transferring type releasing film on a substrate surface at room temperature, by including a specified organosilazanesiloxane polymer as main component.

CONSTITUTION: The composition of releasing agent contains, as a main component, an organic silicon compound (an organosilazanesiloxane) having a unit represented by the formula I and a unit represented by the formula II wherein R^1 , R^2 and R^3 represent H or a monovalent hydrocarbon group, and (a) and (b) each are 1, 2 or 3. The organic silicon compound is produced by reacting an organopolysiloxane having a formula III wherein X represents a halogen, $0 < e < 4$, and $0 < d < 4$ ($0 < c + d < 4$) with an organosilane having a formula IV in the presence of ammonium or a primary amine.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-11248

⑮ Int. Cl.³
B 29 C 33/64
// C 08 L 83/08

識別記号
LRW

庁内整理番号
7425-4F
6609-4J

⑭ 公告 平成3年(1991)2月15日

発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 離型剤組成物

⑰ 特 願 昭59-2374

⑱ 公 開 昭60-145815

⑲ 出 願 昭59(1984)1月10日

⑳ 昭60(1985)8月1日

㉑ 発 明 者 小 堺 正 平 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉒ 発 明 者 岡 田 文 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉓ 発 明 者 大 庭 敏 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉔ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉕ 代 理 人 弁理士 山本 充一
審 査 官 鶴 見 秀 紀

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 分子中に $R^1_aSiO_{\frac{4-a}{2}}$ 単位と $R^2_bSi(NR^3)_{\frac{4-b}{2}}$ 単位

(こゝにR¹、R²、R³は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素から選択される基、a、bは1、2、3から選択される数)を少なくとも1個宛含有する有機けい素化合物を主剤としてなることを特徴とする離型剤組成物。

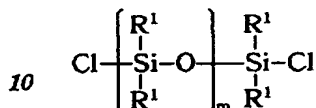
2 有機けい素化合物が一般式

 $R^1_cX_eSiO_{\frac{4-(c+d)}{2}}$

(こゝにR¹は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、Xはハロゲン原子、0 < c < 4、0 < d < 4、0 < c + d < 4)で示されるオルガノポリシロキサンの1種または2種以上と、一般式R²₂SiX_{4-e}(こゝにR²は水素原子または同種あるいは

異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、Xはハロゲン原子、eは1、2、3から選択される数)で示されるオルガノシランの1種または2種以上との混合物をアンモニアまたは第1アミンと反応させて得られるものである特許請求の範囲第1項記載の離型剤組成物。

3 有機けい素化合物が一般式



(こゝにR¹は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、mは8以上の正数)で示されるオルガノポリシロキサンの1種または2種以上と、一般式R²₂SiX_{4-e}(こゝにR²は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、Xはハロゲン原子、eは1、2、3から選択される数)で示されるオルガノシランの1種または2種以上との混合物をアンモニアまたは第1アミンと反応させて得られるものである特許請求の範囲第1項記載の離型剤組成物。

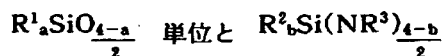
発明の詳細な説明

本発明は離型剤組成物、特には一液タイプの室温で基体表面上に離型性皮膜を形成させることのできる非移行型の新規な離型剤組成物に関するものである。

プラスチック、ゴムなどの成形に当つては、目的としての成形品の型からの取出しを容易にするため、その型の内面に金属石けん溶液や各種シリコーンを主剤とする離型剤を塗布するという方法は汎用化されており、この離型剤についてはシリコーンオイル、シリコーングリース、シリコーンレジン、シリコーンゴムなどのシリコーン系組成物がすぐれた離型性を示すということから多方面に使用されている。

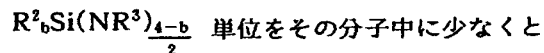
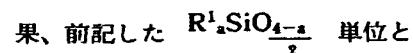
しかし、このシリコーンオイル、シリコーングリース系のもは離型面と接触する成形品に離型剤が移行し易いために処理サイクルが短かく、得られた成形品の表面がハジキ現象を起すために塗料やインクの塗装や印刷が難しくなるという欠点があり、シリコーンレジン系のものにはそのような欠点は改善されるもののその処理温度が高いためにこの処理対象が金属、陶磁器などのような耐熱性のある基体に限定されるという不利がある。また、シリコーンゴム系のもは処理温度の低いものもあるが、処理時間が長く、また基体との密着性が劣るという欠点があつた。

本発明はこのような不利を解決したシリコーン系離型剤組成物に関するもので、これは分子中に



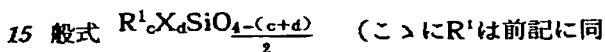
(ここに R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、 a 、 b は1、2、3から選択される数)を少なくとも1個宛含有する有機けい素化合物を主剤としてなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは前記した不利を伴わないシリコーン系離型剤について種々検討した結果、前記した

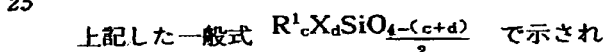


も1個宛有するオルガノシラザンシロキサンポリマーが室温または若干の加熱で基体との密着性にすぐれた被膜を短時間で形成し、このようにして得られた皮膜がすぐれた離型性を示すということを見出すと共に、これが接触する物質に移行することも少なく、このように処理されたものは離型サイクルが長くなるということを確認して本発明を完成させた。

本発明の離型剤組成物を構成する主剤としてのオルガノシラザンシロキサンポリマーは例えば一



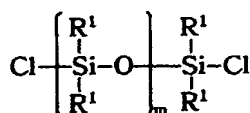
じ、 X はハロゲン原子、 $0 < c < 4$ 、 $0 < d < 4$ 、 $0 < c + d < 4$)で示されるオルガノポリシロキサンの1種または2種以上と、一般式 $R^2_eSiX_{4-e}$ (ここに R^2 は前記に同じ、 X はハロゲン原子、 e は1、2、3から選択される数)で示されるオルガノシランの1種または2種以上との混合物をアンモニアまたは第1アミンと反応させることによつて得ることができる。



るオルガノポリシロキサンは、この R^1 が水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、 α -メチルスチレン基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、さらにこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の1部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノメチル基などで例示される同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択され、 $0 < c < 4$ 、 $0 < d < 4$ 、 $0 < c + d < 4$ とされるものであるが、この c はこのオルガノポリシロキサンから得られオルガノシラザンシロキサンポリマーの離型性の面から1.8~2.2とし、 d についてはその硬化速度の点から1.5~3.5とすることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンとして

5

は



(m は8以上の正数)が例示されるが、このような塩素含有線状ポリロキサンは公知の方法、例えば環状オルガノポリシロキサンとジメチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのようなジクロロオルガノシランとを酸によって平衡化反応

させることによって容易に得ることができる。また、前記した一般式 R^2SiX_4 で示されるオルガノシランは、この R^2 が水素原子または上記した R^1 と同一の同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素から選択され、 e が1、2、3から選択される数とされるものであるが、これにはテトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリフルオロプロピルトリクロロシランなどが例示される。

このオルガノポリシロキサンとオルガノシランとの反応はこれらを適宜の有機溶剤に溶解させ、これにアンモニアまたは第1アミンを接触反応させればよく、この第1アミンとしては NR^3 で示されこの R^3 が前記した R^1 と同一の同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素から選択されるメチルアミン、エチレンアミン、ブチルアミンなどが例示されるが、これは合成の容易さからアンモニアとすることがよい。また、この有機溶剤としてはアンモニアガス、第1アミンに対して不活性で生成するオルガノシラザンシロキサンポリマーをよく溶かすものがよく、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが例示される。なお、この反応は発熱反応であるが、通常は0～50℃で反応温度を制御しながら行えばよい。また、上記した末端塩素含有オルガノポリシロキサンと塩素含有オルガノシランの配合比はこの反応で得られるオルガノシラザ

6

ンシロキサンポリマー中でのシロキサン単位が50モル%を超えると硬化速度が遅くなるし、接着性もわるくなり、またシロキサン単位が5%モル以下では離型性がわるくなるので、このオルガノポリシロキサン成分が50～5モル%の範囲となるようにすることがよい。

このようにして得られたオルガノシラザンシロキサンポリマーは処理対象物の種類、用途に応じて濃縮あるいは溶剤などでさらに希釈して離型剤組成物とされるが、この濃度はオルガノシラザンシロキサンポリマーが0.1～10%となるようにジクロロエタン、トリクロロエタン、メチレンクロライドなどの塩素系溶剤、トルエン、キシレンエーテル、ヘキサンなどで適宜調整すればよい。この離型剤組成物は刷毛塗り、ロール塗り、噴霧、浸漬などの方法で処理すべき基体表面に塗布し、室温または若干の加熱で溶剤を揮発させると室温下でも10分以内に硬化して離型性皮膜を与えるが、この皮膜は接触する相手物質に移行することがなく、基体表面への密着性にもすぐれているので、繰り返しの離型に耐えるという有利性が与えられる。

本発明の離型剤組成物はガラス、木材、プラスチック、金属、コンクリートなどの表面を離型性にするという用途に使用とされるが、これはまた連続使用によって離型性の低下したシリコーン処理をした各種基体の再処理にも有用とされるので、特にゴム、プラスチックなどの成形品の離型、剥離紙の製造、鋳物工場などに広く利用することができる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部、%は重量部、重量%を示したものであり、例中の離型性はつぎの判定基準による結果を示したものである。

(離型性判定基準)

○……離型性良好

△……離型はするがやや重い力が必要

×……離型せず、樹脂が破壊する

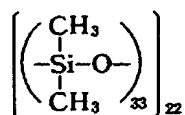
くり返し回数……皮膜形成離型剤上での連続成形回数

実施例 1

メチルトリクロロシラン88.8%とジメチルシロキサン単位を33個有する末端塩素含有ジメチルポリシロキサン11.2%の混合物40gと、塩化メチ

7

レン400mlとを反応容器に仕込み、5℃冷却し、これに冷却を続けながら20℃でアンモニアガスを吹込み4時間反応させたのち、30分間加熱還流させて液中に溶解していた過剰のアンモニアを除去し、冷却後副生した塩化アンモニウムを濾過したところ、



と $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH})_{1.5}]_{80}$ とを主骨格とするメチルシラザンジメチルポリシロキサンポリマーが得られた。

つぎに、この液状生成物を不揮発分が1%となるように塩化メチレンで稀釈して離型剤組成物を作り、これを基体上に塗布して2時間放置したところ、この基体上にシリコン皮膜が形成されたので、これを試料として下記の3種の樹脂成形品についての離型性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

樹脂成形品

(1) ウレタン樹脂

ポリプロピレングリコールトリオール (分子量3000) 20部

ポリプロピレングリコールポリオール・アクトコート52-460(武田薬工社製商品名) 80部

フレオン-11(米国デュポン社製商品名) 10部

ポリイソシアネート・ミリオネートMR(日本

ポリウレタン社製商品名) 96.5部

テトラメチルヘキサジアミン 1.0部

を均一に混合した後、これを50℃に加熱した上記の離型剤処理をした型に注型して発泡フォーム化させ、室温で1時間硬化させて脱型した。

(2) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂・エピコート828(シエル化学社製商品名) 100部にトリエチレンテトラミン12部を均一に混合したのち、これを上記の離型剤

8

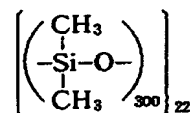
処理したアルミ皿中に注型し、これを室温で2時間、さらに115℃に30分間加熱して硬化させてから、脱型した。

(3) アイオノマー樹脂

アイオノマー樹脂(米国デュポン社製商品名)を前記離型剤で処理したみがき鋼板上にのせ、150℃で30分間加熱して溶融させ、その離型性をテストした。

実施例 2

10 メチルトリクロロシラン57.4%、ジメチルジクロロシラン33%およびジメチルシロキサン単位を300個有する末端塩素含有ジメチルポリシロキサン9.6%とからなる混合物40gに塩化メチレン400mlを添加し、実施例1と同様に処理したところ、無色透明な液状物が得られたが、このものは分析の結果、



と $\{[\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH})_{1.5}]\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})\}\}_{80}$ を主骨格とするメチルシラザンメチルシロキサンポリマーであることが確認された。

つぎにこの生成物を実施例1と同様に塩化メチレンで稀釈して離型剤組成物を作り、これについて実施例1と同様の離型性テストを行なったところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

比較例

35 メチルトリクロロシラン40gと塩化メチレン400mlとから実施例1と同じ方法でシラザン化合物を作ったところ、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH})_{1.5}$ を主骨格とする無色透明な生成物が得られ、これを塩化メチレンで1%に稀釈して得た離型剤組成物の離型性を実施例1と同じ方法でしらべたところ、つぎの第1表に示したとおりの結果が得られた。

第 1 表

	実施例 1		実施例 2		比較例	
	離型性	回数	離型性	回数	離型性	回数
1) ウレタン樹脂	○	10回以上	○	7回	×	0回
2) エポキシ樹脂	○	//	○	10回以上	△	3回
3) アイオノマー樹脂	○	//	○	//	×	0回